

(115824C)

Partial translation of Reference 7:

JP Patent Application Disclosure No. P2000-256008A - Sep. 19, 2000

Application No. 11-60699 - March 8, 1999

Applicant: K.K. Tokuyama, Yamaguchi, JP

Title: Hydrophobic fumed silica and method for the preparation thereof

Claims:

1. Hydrophobic fumed silica, characterized in that the surface is hydrophobized by organic silicon compound, and by having a bulk density of 80 to 300g/l, 0.5/nm<sup>2</sup> or less OH group per unit surface area, and 2000ppm or less aggregated particles with a particle diameter of 45 $\mu$  or more.
2. Method for the production of hydrophobic fumed silica, characterized by hydrophobizing fumed silica by means of organic silicon compound, and then re-hydrophobizing the fumed silica after or simultaneously with the mechanical crushing of the same.

[Excerpt from the detailed description of the invention]

It is more favorable when the bulk density of the hydrophobic fumed silica is high because it makes handling easier at the time of or after filling the silica into silicon resin. When the bulk density of the hydrophobic fumed silica is high, the

introduction time and the kneading time for filling the silica into resin becomes shorter, and less amount of dust is produced. Further, since the viscosity of the obtained resin composition becomes lower, the handling of the resin composition at the time of molding can also be improved.

## HYDROPHOBIC HAZE SILICA AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP2000256008  
Publication date: 2000-09-19  
Inventor(s): NAGASE KATSUMI; TAKAKURA ATSUSHI; YOSHIDA YASUO; MITANI YOSHIO  
Applicant(s): TOKUYAMA CORP  
Requested Patent: ☐ JP2000256008  
Application Number: JP19990060699 19990308  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C01B33/159; C08K3/36; C08K9/06; C08L83/04  
EC Classification:  
Equivalents:

### Abstract

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain silica having good wettability and dispersibility with a silicone resin by converting the silica surface into hydrophobic with an org. silicon compd. and specifying the range of bulk density, number of OH groups per unit surface area and number of aggregated particles having a specified or larger particle diameter.

**SOLUTION:** A haze silica having 100 to 350 m<sup>2</sup>/g specific surface area produced by flame hydrolysis or the like of silicon tetrachloride is used as the source material. The haze silica as the source material is changed into hydrophobic by the reaction with an org. silicon compd. such as hexamethyl disilazane at 50 to 400 deg.C for 60 to 180 min. The treatment to change the silica into hydrophobic is carried out to obtain 0.5 to 5.0 % carbon content and  $\leq 0.5$  /nm<sup>2</sup> OH group per unit surface area. The hydrophobic haze silica is mechanically pulverized in a ball mill or the like. The silica is further subjected to hydrophobic treatment to obtain hydrophobic haze silica having the surface converted into hydrophobic with the org. silicon compd. and having 80 to 300 g/l bulk density,  $\leq 0.5$  /nm<sup>2</sup> OH group per unit surface area and  $\leq 2,000$  ppm of aggregated particles having  $\geq 45$   $\mu$ m particle diameter.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

**JP2000256008A**

**2000-9-19**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】

日本国特許庁(JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報(A)

(11)【公開番号】

特開2000-256008(P2000-256008  
A)

(43)【公開日】

平成12年9月19日(2000. 9. 19)

**Public Availability**

(43)【公開日】

平成12年9月19日(2000. 9. 19)

**Technical**

(54)【発明名称】

疎水性煙霧シカ及びその製造方法

(51)【国際特許分類第7版】

C01B 33/159

C08K 3/36

9/06

C08L 83/04

【FI】

C01B 33/159

C08K 3/36

9/06

C08L 83/04

【請求項数】

2

【出願形態】

OL

【全頁数】

7

【テーマコード(参考)】

4G0724J002

(19) [Publication Office]

Japan Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document]

Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application]

Japan Unexamined Patent Publication 2000 - 256008 (P2000 -  
256008A)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 September 19 days (2000.9 . 19)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]

2000 September 19 days (2000.9 . 19)

(54) [Title of Invention]

**HYDROPHOBICITY FUME SILICA AND ITS  
MANUFACTURING METHOD**

(51) [International Patent Classification, 7th Edition]

C01B 33/159

C08K 3/36

9/06

C08L 83/04

[FI]

C01B 33/159

C08K 3/36

9/06

C08L 83/04

[Number of Claims]

2

[Form of Application]

OL

[Number of Pages in Document]

7

[Theme Code (For Reference)]

4 G0724J002

JP2000256008A

2000-9-19

【F ターム(参考)】

4G072 AA25 BB05 BB13 CC16 DD02 DD03  
DD04 DD05 DD06 DD07 GG03 HH19 JJ47  
TT01 TT04 TT30 UU09 4J002 CP001 DJ016  
FB096 FB116 FB146 FB266 FD016

Filing

【審査請求】

未請求

(21)【出願番号】

特願平11-60699

(22)【出願日】

平成11年3月8日(1999. 3. 8)

Parties

Applicants

(71)【出願人】

【識別番号】

000003182

【氏名又名称】

株式会社トクヤマ

【住所又居所】

山口県徳山市御影町1番1号

Inventors

(72)【発明者】

【氏名】

長瀬 克己

【住所又居所】

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72)【発明者】

【氏名】

高橋 敦嗣

【住所又居所】

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72)【発明者】

【氏名】

吉田 康夫

[F Term (For Reference)]

4 G072 AA25 BB05 BB<SP>13</SP>C C16 DD02 DD03  
DD04 DD05 DD06 DD07 GG03 HH19 JJ47 TT01 TT04  
TT30 UU09 4J002 CP 001 DJ016 FB096 FB116 FB146  
FB266 FD016

[Request for Examination]

Unrequested

(21) [Application Number]

Japan Patent Application Hei 11 - 60699

(22) [Application Date]

1999 March 8 days (1999.3 . 8)

(71) [Applicant]

[Identification Number]

3,182

[Name]

TOKUYAMA CORPORATION (DB 69-057-1716)

[Address]

Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho 1-1

(72) [Inventor]

[Name]

Nagase Katsumi

[Address]

Inside of Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho  
1-1 Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716)

(72) [Inventor]

[Name]

Atsushi Tsugu Takamuku

[Address]

Inside of Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho  
1-1 Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716)

(72) [Inventor]

[Name]

Yoshida Yasuo

JP2000256008A

2000-9-19

【住所又居所】

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72)【発明者】

【氏名】

美谷 芳雄

【住所又居所】

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

Abstract

(57)【要約】

【課題】

シリコーン樹脂等に添加した際、樹脂の透明性を損なわず、粘度を低く維持できる疎水性煙霧シリカ。

【解決手段】

表面が有機珪素化合物により疎水化されてなり、80~300g/l 嵩密度を有し、単位表面積あたりの OH 基が 0.5 個/nm<sup>2</sup> 以下であり、且つ粒子径 45 μm 以上の凝集粒子が 2000ppm 以下であると特徴とする疎水性煙霧シリカ

Claims

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面が有機珪素化合物により疎水化されてなり、80~300g/l 嵩密度を有し、単位表面積あたりの OH 基が 0.5 個/nm<sup>2</sup> 以下であり、且つ粒子径 45 μm 以上の凝集粒子が 2000ppm 以下であると特徴とする疎水性煙霧シリカ

【請求項 2】

煙霧シリカを有機珪素化合物によって疎水化し、次いで機械的粉碎した後又は機械的粉碎と同時に、該煙霧シリカを再度疎水化することを特徴とする疎水性煙霧シリカの製造方法。

Specification

【発明の詳細な説明】

[0001]

[Address]

Inside of Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho 1-1 Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716)

(72) [Inventor]

[Name]

Mitani Yoshio

[Address]

Inside of Yamaguchi Prefecture Tokuyama City Mikage-cho 1-1 Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716)

(57) [Abstract]

[Problems to be Solved by the Invention]

Occasion where it adds to silicone resin etc, hydrophobicity fume silica. which does not impair transparency of resin, can maintain viscosity low

[Means to Solve the Problems]

surface hydrophobicizing being done by organosilicon compound, it becomes, possesses the bulk density of 80 - 300 g/l, OH group per unit surface area is 0.5 /nm<sup>2</sup> or less, at same time aggregated particle of particle diameter 45 μm or greater is 2000 ppm or less and the hydrophobicity fume silica. which is made feature

[Claim(s)]

[Claim 1]

surface hydrophobicizing being done by organosilicon compound, it becomes, possesses the bulk density of 80 - 300 g/l, OH group per unit surface area is 0.5 /nm<sup>2</sup> or less, at same time aggregated particle of particle diameter 45 μm or greater is 2000 ppm or less and the hydrophobicity fume silica. which is made feature

[Claim 2]

fume silica hydrophobicizing is done with organosilicon compound, after mechanical pulverizing next or simultaneously with mechanical pulverization, said fume silica is done hydrophobicizing for second time and manufacturing method. of hydrophobicity fume silica which is made feature

[Description of the Invention]

[0001]

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、疎水性煙霧シリカ、詳しくは、表面に十分な量の疎水基を有し、嵩密度が高く、且つ凝集粒子が少なく、シリコン樹脂等に添加した際、樹脂の透明性を損なわず、粘度を低く維持できる疎水性煙霧シリカ、及びその製造方法に関する。

【0002】

## 【従来技術】

クロロシランの火炎加水分解によって煙霧シリカが製造され、樹脂等の充填剤、補強剤、増粘剤等に広く利用されている。

こうした用途に使用するためには、煙霧シリカ表面に存在するOH基を有機珪素化合物と反応させ、シリカ表面を疎水化することがしばしば必要とされている。

例えば、シリコン樹脂の充填・補強材として使用する場合には、疎水化することでシリカ粒子の分散性を高めてシリコン樹脂の伸びや機械的強度を向上させることができる。

【0003】

そして、このような疎水性煙霧シリカは、できるだけ嵩密度が高い方がシリコン樹脂の充填時或いは充填後の取り扱い性において有利である。

即ち、疎水性煙霧シリカの嵩密度が高いと、樹脂に充填する際に投入時間及び混練時間が短くなり、また粉塵発生が少ない。

さらに、得られた樹脂組成物の粘度が低くなることで、成形時の取り扱い性も改善される。

【0004】

疎水性煙霧シリカの嵩密度を高める方法としては、疎水性煙霧シリカを真空圧密する方法が汎用されている。

しかし、かかる真空圧密による方法では、一般的に25g/l程度までの嵩密度を有している疎水性煙霧シリカ嵩密度を60~80g/l程度に高めるのがいざいであり、それ以上高めることは困難であった。

【0005】

従って、上記のような問題をより高度に改善するため、機械的外力により疎水性煙霧シリカ

## 【Technological Field of Invention】

As for this invention, as for hydrophobicity fume silica, details, it possesses hydrophobic group of the sufficient amount in surface, bulk density is high, at same time occasion where aggregated particle is little, adds to silicone resin etc, does not impair the transparency of resin, regards hydrophobicity fume silica, and its manufacturing method which can maintain viscosity low.

【0002】

## 【Prior Art】

fume silica is produced with flame hydrolysis of chlorosilane, is utilized widely in resin or other filler, reinforcing agent, thickener etc.

In order to use for such application, OH group which exists in fume silica surface reacting with organosilicon compound, hydrophobicizing it does silica surface, it is needed often.

When you use, as fullness \*reinforcement of for example silicone resin raising dispersibility of silica particle by fact that hydrophobicizing it does, extension and the mechanical strength of silicone resin it can improve.

【0003】

And, this kind of hydrophobicity fume silica one where bulk density is high as much as possible is profitable in when being filled to silicone resin or handling property after being filled.

Namely, when bulk density of hydrophobicity fume silica is high, when being filled in the resin, closing time and kneading time becomes short, in addition occurrence of decimeter dust is little.

Furthermore, also handling property when forming is improved by fact that viscosity of resin composition which is acquired becomes low.

【0004】

vacuum pressure denseness is done method which has been widely used the hydrophobicity fume silica as method which raises bulk density of hydrophobicity fume silica.

But, being this vacuum pressure dense, with method, fact that bulk density of hydrophobicity fume silica which has possessed bulk density to 25 g/l extent generally is raised in 60 - 80 g/l extent at very most being, as for above that raising it was difficult.

【0005】

Therefore, as description above in order to improve problem higher-level, pulverizing hydrophobicity fume silica with

を粉碎して、それにより圧密して高嵩密度の疎水性煙霧シリカを得ることが提案されている。

具体的には、煙霧シリカを機械的に粉碎して嵩密度を高めた後疎水化する方法や、煙霧シリカを有機珪素化合物と共に機械的に粉碎し疎水化と高嵩密化を同時に行う方法(特開昭50-51494号公報)などが挙げられる。

【0006】

【発明解決しようとする課題】

しかしながら、このような方法によれば疎水性煙霧シリカの嵩密度は80g/l以上高いものを得ることが可能であるが、これらには粒子径45 $\mu$ m以上凝集粒子が多量に含有され、これをシリコン樹脂の充填用を使用した際に、樹脂が白濁する問題が生じていた。

これは、上記方法では、煙霧シリカが疎水化されない流動性が悪い状態において、強い機械的外力が加わるために、該煙霧シリカの過度凝集が生ずるためと推定される。

【0007】

こうしたことから、特開平6-87609号公報には、煙霧シリカを疎水化した後、得られた疎水性煙霧シリカを機械的に粉碎して嵩密度を高めることが開示されている。

この方法によれば、高嵩密度でしか前記したような凝集粒子もほとんど含まれない疎水性煙霧シリカを製造することが可能である。

【0008】

ところが、上記方法により得られた疎水性煙霧シリカもシリコン樹脂の充填用を使用した場合、十分に低粘度の樹脂組成物にならず、また、その透明性もかなり改善されるものの、今一歩満足するものはなかった。

これは、上記方法では機械的粉碎が疎水性煙霧シリカに対して行われるために、粉碎されたシリカに疎水化されていない破砕面が新たに生成し、それは表面OH基量が増大して、シリコン樹脂の濡れ性が悪化し、シリカの分散性が低下するためと考えられる。

【0009】

mechanical external force, consolidation doing with that, you obtain hydrophobicity fume silica of high bulk density, it is proposed.

Concrete, pulverizing fume silica in mechanical, after raising bulk density, method hydrophobicizing of doing. With organosilicon compound it pulverizes fume silica in mechanical and hydrophobicizing it can list method (Japan Unexamined Patent Publication Showa 50-51494 disclosure) etc which does high bulk dense conversions simultaneously.

【0006】

【Problems to be Solved by the Invention】

But, according to this kind of method bulk density of hydrophobicity fume silica obtain those whose 80 g/l or greater are high, it is possible, but in these aggregated particle of particle diameter 45  $\mu$ m or greater was contained in large amount, the occasion where this is used for one for fullness of silicone resin, the resin occurred problem which clouding is done.

This is presumed with above-mentioned method, because strong mechanical external force joins fume silica in state where flow property which hydrophobicizing is not done is bad, for sake of excessive cohesion of said fume silica occurs.

【0007】

From such thing, hydrophobicizing after doing fume silica, pulverizing the hydrophobicity fume silica which is acquired in mechanical, it raises bulk density in the Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-87609 disclosure, it is disclosed.

According to this method, furthermore before was inscribed hydrophobicity fume silica where either kind of aggregated particle which is not for most part included is produced is possible with high bulk density.

【0008】

However, when hydrophobicity fume silica and you use for one for fullness of the silicone resin, in fully not to become resin composition of low viscosity, in addition, although transparency which is acquired with above-mentioned method are quite improved, now one step it was not something which it can be satisfied.

As for this, with above-mentioned method mechanical pulverization the crushing surface which hydrophobicizing is not done forms anew in silica which is pulverized because it is done vis-a-vis hydrophobicity fume silica, surface OH group quantity increasing with that, wettability to silicone resin deteriorates, is thought for sake of dispersibility of silica decreases.

【0009】



従って、機械的粉碎により高嵩密度化した疎水性煙霧シリカを用いても得られるシリコーン樹脂の性状は、前記粘度と透明性において今一步満足できるものではなく、その改善が望まれていた。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題に鑑み鋭意研究を続けてきた。

その結果、疎水化した煙霧シリカを機械的に粉碎した後、或いは粉碎しつつ再度疎水化すれば、上記粉碎により形成された破砕面に疎水基が導入されて上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

即ち、本発明は、表面が有機珪素化合物により疎水化されてなり、80~300g/lの嵩密度を有し、単位表面積あたりのOH基が0.5個/nm<sup>2</sup>以下であり、且つ粒子径45μm以上の凝集粒子が2000ppm以下であることを特徴とする疎水性煙霧シリカである。

【0012】

また、本発明は上記記したような疎水性煙霧シリカの製造方法として、煙霧シリカを有機珪素化合物によって疎水化し、次いで機械的粉碎した後又は機械的粉碎と同時に、該煙霧シリカを再度疎水化することを特徴とする疎水性煙霧シリカの製造方法を提供する。

【0013】

【発明の実施形態】

本発明に用いられる煙霧シリカは、ハロゲン化シリカの火炎加水分解によって得られる無定型シリカである。

好適には、四塩化珪素ガスを酸素と水素の火炎中を通して高温下で加水分解して得たシリカが用いられる。

【0014】

本発明の疎水性煙霧シリカは、上記煙霧シリカの表面が有機珪素化合物により疎水化されている。

疎水化は煙霧シリカの表面のOH基に有機珪素化合物が反応して疎水基として結合すること

Therefore, with mechanical pulverization making use of hydrophobicity fume silica which the bulk densification is done, properties of silicone resin which is acquired now onestep was not something which it can be satisfied in aforementioned viscosity and transparency, improvement was desired.

【0010】

[Means to Solve the Problems]

You considered this inventor etc, to above-mentioned problem and continued diligent research.

As a result, while after pulverizing fume silica which hydrophobicizing is done in mechanical, or pulverizing, if hydrophobicizing it does for second time, hydrophobic group being introduced by crushing surface which was formed by above-mentioned pulverization above-mentioned problem is solved to discover, this invention it reached to completion.

【0011】

Namely, this invention becomes, surface hydrophobicizing being done by the organosilicon compound, possesses bulk density of 80 - 300 g/l, OH group per unit surface area is 0.5 /nm<sup>2</sup>, or less at same time aggregated particle of particle diameter 45 μm or greater is 2000 ppm or less and is hydrophobicity fume silica which is made feature.

【0012】

In addition, fume silica hydrophobicizing it does this invention, with organosilicon compound as manufacturing method of kind of hydrophobicity fume silica which was inscribed, after mechanical pulverizing next or simultaneously with mechanical pulverization, hydrophobicizing it does said fume silica for second time and it offers also manufacturing method of hydrophobicity fume silica which is made feature.

【0013】

[Embodiment of the Invention]

fume silica which is used for this invention is amorphous silica which is acquired with flame hydrolysis of halosilane.

Ideally, to lead in flame of oxygen and hydrogen, hydrolysis it does silicon tetrachloride gas under high temperature and it can use silica which is acquired.

【0014】

hydrophobicity fume silica of this invention surface of above-mentioned fume silica the hydrophobicizing is done by organosilicon compound.

This hydrophobicizing, organosilicon compound reacting to surface OH group of fume silica, is done by hydrophobic

とにより行われる。

そして、本発明の疎水性煙霧シリカは、全表面に渡って OH 基に高い割合で該有機珪素化合物が反応しており、該シリカは高い疎水性を有している。

従って、残存する表面 OH 基量は少なく、単位表面積あたりの OH 基が  $0.5 \text{ 個/nm}^2$  以下、好適には  $0.4 \text{ 個/nm}^2$  以下に保たれる。

ここで、本発明において、上記 OH 基量は後述するカルルフィッシュ法にて測定される。

疎水性煙霧シリカ表面 OH 基量が  $0.5 \text{ 個/nm}^2$  より大きい場合、シリコン樹脂に充填した際に煙霧シリカと樹脂との濡れ性が悪くなり、樹脂の粘度が上昇し、透明性が悪化する。

【0015】

また、本発明の疎水性煙霧シリカは、 $80\sim 300 \text{ g/l}$ 、好適には  $100\sim 200 \text{ g/l}$  の嵩密度を有している。

疎水性煙霧シリカの嵩密度が  $80 \text{ g/l}$  より小さい場合、シリコン樹脂の充填性や取り扱い性が悪くなる。

また、疎水性煙霧シリカの嵩密度が  $300 \text{ g/l}$  より大きい場合、凝集粒子が多く含まれ、分散性が悪くなる。

【0016】

本発明の疎水性煙霧シリカは、粒子径  $45 \mu\text{m}$  以上の凝集粒子を  $2000 \text{ ppm}$  以下、好適には  $1700 \text{ ppm}$  以下に含み、好ましい。

粒子径  $45 \mu\text{m}$  以上の凝集粒子を多く含む含有されていないのが最も望ましいが、 $2000 \text{ ppm}$  以内であれば、シリコン樹脂に混練した際の透明性はほとんど低下せず許容される。

ここで、粒子径  $45 \mu\text{m}$  以上の凝集粒子が  $2000 \text{ ppm}$  より多く含有されるようになると、シリコン樹脂に混練した際に白濁が生じ、透明性が大きく低下する。

なお、疎水性煙霧シリカ中の上記粒子径以上の凝集粒子の含有量は、メタノールと水の混合液にシリカを懸濁させた液を、目開き  $45 \mu\text{m}$  の篩に通過させた時の残さの重量をはかることにより測定される。

【0017】

group connecting.

And, as for hydrophobicity fume silica of this invention, in OH group said organosilicon compound has reacted at high ratio over entire surface, said silica has had high hydrophobicity.

Therefore, surface OH group quantity which remains is small ideally  $0.4/\text{nm}^2$  or less, OH group per unit surface area  $0.5/\text{nm}^2$  or less, only is.

Here, regarding to this invention, above-mentioned OH group quantity is measured with Karl Fischer method which it mentions later.

When surface OH group quantity of hydrophobicity fume silica is larger than  $0.5/\text{nm}^2$ , the wettability of fume silica and resin becomes bad occasion where it is filled in silicone resin, viscosity of resin rises, transparency deteriorates.

【0015】

In addition, hydrophobicity fume silica of this invention has had bulk density of  $100\sim 200 \text{ g/l}$   $80\sim 300 \text{ g/l}$ , ideally.

When bulk density of hydrophobicity fume silica is smaller than  $80 \text{ g/l}$ , filling behavior and handling property to silicone resin become bad.

In addition, when bulk density of hydrophobicity fume silica is larger than  $300 \text{ g/l}$ , the aggregated particle to be many implication and dispersibility becomes bad.

【0016】

hydrophobicity fume silica of this invention only  $1700 \text{ ppm}$  or less includes aggregated particle of the particle diameter  $45 \mu\text{m}$  or greater in  $2000 \text{ ppm}$  or less, ideal.

As for aggregated particle of particle diameter  $45 \mu\text{m}$  or greater it is most desirable not to be contained completely, but if it is within  $2000 \text{ ppm}$ , in silicone resin the case where kneading it does transparency for most part not to decrease, acceptable.

When here, it reaches point where aggregated particle of particle diameter  $45 \mu\text{m}$  or greater is more contained than  $2000 \text{ ppm}$ , in silicone resin clouding occurs the occasion where kneading it does and transparency decreases largely.

Furthermore, content of aggregated particle above above-mentioned particle diameter in hydrophobicity fume silica, when in mixed solution of methanol and water passing the liquid which silica suspension is done, in sieve of the mesh opening  $45 \mu\text{m}$ , is measured by measuring weight of residue.

【0017】

また、本発明の疎水性煙霧シリカは、比表面積が  $40\sim450\text{m}^2/\text{g}$ 、好適には  $80\sim300\text{m}^2/\text{g}$  であり、炭素含有量が  $0.1\sim10.0$  重量%、好適には  $0.5\sim5.0$  重量%であり、平均 1 次粒子径が  $5\sim100\text{nm}$  である。一般的である。

【0018】

上記のような性状を有する本発明の疎水性煙霧シリカは、以下の方法により製造することができる。

即ち、煙霧シリカを有機珪素化合物によって疎水化し、次いで機械的粉碎した後又機械的粉碎と同時に、該煙霧シリカを再度疎水化する方法である。

【0019】

上記方法において、原料に用いる煙霧シリカは、ハロゲン化珪素、例えば、四塩化珪素の火炎加水分解によって製造された直後のものが好適である。

通常、 $50\sim500\text{m}^2/\text{g}$ 、好適には  $100\sim350\text{m}^2/\text{g}$  の比表面積を有するものが、制限なく使用される。

また、こうした煙霧シリカは、単位表面積あたりの OH 基を  $1$  個/ $\text{nm}^2$  以上有している。一般的である。

【0020】

この原料煙霧シリカは、まず、有機珪素化合物により疎水化される。

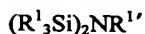
疎水化は、煙霧シリカの表面 OH 基と有機珪素化合物とが反応して、該表面が有機化されることにより行われる。

かかる疎水化処理は、炭素含有量が  $0.1\sim10.0$  重量%、好適には  $0.5\sim5.0$  重量%、単位表面積あたりの OH 基が  $0.7$  個/ $\text{nm}^2$  以下、好適には  $0.5$  個/ $\text{nm}^2$  以下になるように行われる。良い。

【0021】

有機珪素化合物としては、シリカの疎水化剤として使用されている公知のものが特に制限なく使用される。

具体的には、下記式



式中、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^{1'}$  は水素又は低級アルキル基である。又は



In addition, as for hydrophobicity fume silica of this invention, specific surface area  $40 - 450 \text{ m}^2/\text{g}$ , ideally with  $80 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$ , carbon content  $0.1 - 10.0 \text{ weight\%}$ , ideally with  $0.5 - 5.0 \text{ weight\%}$ , average primary particle diameter being  $5 - 100 \text{ nm}$  is general.

【0018】

As description above it can produce hydrophobicity fume silica of this invention which possesses properties, with method below.

Namely, after hydrophobicizing does fume silica with organosilicon compound, mechanical pulverizing next or simultaneously with mechanical pulverization, it is a method which hydrophobicizing does said fume silica for second time.

【0019】

Regarding to above-mentioned method, as for fume silica which it uses for starting material, immediately after being produced with flame hydrolysis of the halosilane, for example silicon tetrachloride, thing is ideal.

Usually,  $50 - 500 \text{ m}^2/\text{g}$ , ideally those which possess specific surface area of  $100 - 350 \text{ m}^2/\text{g}$ , are used without restriction.

In addition, as for such fume silica, OH group per unit surface area it is general  $1/\text{nm}^2$  or more to have possessed.

【0020】

This starting material fume silica hydrophobicizing is done first, by organosilicon compound.

hydrophobicizing, surface OH group and organosilicon compound of fume silica reacting, is done the said surface to organic by being converted.

In order carbon content  $0.1 - 10.0 \text{ weight\%}$ , ideally OH group per  $0.5 - 5.0 \text{ weight\%}$ , unit surface area  $0.7/\text{nm}^2$  or less, ideally to become  $0.5/\text{nm}^2$  or less, it does, this hydrophobic treatment, it is good.

【0021】

As organosilicon compound, those of public knowledge which is used as hydrophobicizing agent of the silica it is used without especially restriction.

Concrete, below-mentioned system



{In Formula,  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^{1'}$  being a hydrogen or a lower alkyl group, it is } Or



試中、Y はハロゲン原子、-OH、-OR<sup>2'</sup>、または -NR<sup>2'</sup> から選ばれる基で、(R<sup>2</sup> 及び R<sup>2'</sup> は前記 R<sup>1</sup> 及び R<sup>1'</sup> と同である)である。示される化合物が用いられる。

ここで、上記化合物において、R<sup>1</sup>、R<sup>1'</sup>、R<sup>2</sup> 及び R<sup>2'</sup> の低級アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数 1~5、好適には炭素数 1~3 のものが好ましい。

特に、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> はメチル基の疎水性の強いトリメチルシリル基をシリカに導入することができるため好ましい。

好ましい。

また、Y のハロゲン原子は、塩素、フッ素、臭素、ヨウ素等が挙げられ、特に塩素が好ましい。

#### [0022]

上記 (R<sup>1</sup><sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NR<sup>1'</sup> で示される有機珪素化合物を例示すれば、~~メチルジシラン~~、N-メチル-~~メチルジシラン~~、N-エチル-~~メチルジシラン~~、~~メチルジシラン~~、~~メチルジシラン~~、~~メチルジシラン~~等が挙げられ、~~メチルジシラン~~を用いるのに好適である。

他方、R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiY で示される有機珪素化合物を例示すれば、トリメチルクロシラン、トリメチルシラン、メチルトリメチルシラン、エチルトリメチルシラン、~~メチルトリメチルシラン~~、ジメチルアミノトリメチルシラン、ジエチルアミノトリメチルシラン等が挙げられ、エチルトリメチルシランを用いるのに特に好適である。

#### [0023]

また、本発明において、有機珪素化合物としては、ジメチルジシラン、ジメチルジエチルシラン、ジメチルジメチルシラン等のジメチルシラン類や、オクタメチルシクロテトラシロキサン、~~メチルトリシラン~~等のオルガシクロキサン類、末端基を-H、-OH、又はアルキル基等で封止され、1分子あたり2個1000個のキサン単位を有するリジメチルシクロキサンなども好適に使用できる。

#### [0024]

上記有機珪素化合物の使用量は特に限定はされないが、十分な疎水化の効果を得るためには、煙霧シリカに対し1~50重量%の処理量が好適である。

#### [0025]

疎水化処理は、如何なる反応形態で実施しても

It can use compound which is shown with {In Formula, Y with group which is chosen from halogen atom, -OH, -OR<sup>2'</sup>, or -NR<sup>2'</sup>, being a (R<sup>2</sup> and R<sup>2'</sup> are same as aforementioned R<sup>1</sup> and R<sup>1'</sup>), it is }.

Here, as for lower alkyl group of R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>2'</sup>, those of carbon number 1~3 are desirable methyl group, ethyl group, propyl group or other carbon number 1~5, ideally in above-mentioned compound.

Especially, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> because those of methyl group, the hydrophobic strong trimethylsilyl group can be introduced to silica are desirable.

It is desirable.

In addition, as for halogen atom of Y, you can list chlorine, fluorine, bromine, iodine etc, especially chlorine is desirable.

#### [0022]

If description above (R<sup>1</sup><sub>3</sub>Si)<sub>2</sub>NR<sup>1'</sup> is illustrated, especially it is ideal to be able to list hexamethyl disilazane, N-methyl-hexamethyl disilazane, N-ethyl-hexamethyl disilazane, hexamethyl-N-propyl disilazane, etc to use hexamethyl disilazane.

If organosilicon compound which is shown with other, R<sup>2</sup><sub>3</sub>SiY is illustrated, especially it is ideal to be able to list trimethyl chlorosilane, trimethyl silanol, methoxy trimethylsilane, ethoxy trimethylsilane, propoxy trimethylsilane, dimethylamino trimethyl silane and diethyl amino trimethyl silane, etc to use ethoxy trimethylsilane.

#### [0023]

In addition, regarding to this invention, dimethyldichlorosilane, dimethyl diethoxy silane, dimethyl dimethoxy silane or other dimethylsilane and octamethylcyclotetrasiloxane, hexamethyl tricyclo siloxane or other organo cyclo siloxane and -H, -OH, or it was sealed end group with alkyl group etc as organosilicon compound, you can use also poly dimethylsiloxane etc where the per molecule 2 to 1000 has siloxane unit for ideal.

#### [0024]

As for amount used of above-mentioned organosilicon compound as for especially limitation it is not done. In order to obtain effect of sufficient hydrophobicizing, treated amount of 1 - 50 weight% is ideal vis-a-vis fume silica.

#### [0025]

It is good executing hydrophobic treatment, with whatever

良く、例 ば連続式、バッチ式のいずれでも良い。

有機珪素化合物は、液相で反応させても良いが、好適には気相での反応が、反応性が高く好ましい。

また、反応装置も流動床式、固定床式のいずれでも良く、単なる混合機、圧力容器等を用いて実施しても良い。

反応を促進するため水やアンモニア等の塩基性物質を添加して反応を実施しても良い。

反応前には有機珪素化合物が分解しないように、不活性なガス例 ば窒素等で、反応器内雰囲気をパージすることが望ましい。

反応後についても未反応物や副生物を除去および乾燥するため、不活性なガス例 ば窒素等で、パージすること望ましい。

反応温度、時間については特に制限はないが、常温~600 deg C、好ましくは 50~400 deg C の温度範囲で、10 分以上、好ましくは 60~180 分保持し反応を行なえばよい。

[0026]

次に、このようにして疎水化された煙霧シリカは、機械的に粉碎される。

機械的粉碎によって、疎水性煙霧シリカは粉碎と同時に圧密度が增加する。

また、該疎水性煙霧シリカは、疎水化されていることにより流動性が良好であるためこのように機械的粉碎処理を施しても過度な凝集が生じ凝集粒子が生じることない。

[0027]

ここで、上記機械的粉碎は、ボールミル、振動ミル、ロータリーミル、コニカルミル等の公知の粉碎機を用いることにより実施できる。

ボールミル、振動ミルを用いるのが最も好適である。

[0028]

粉碎条件として特に制限はなく、煙霧シリカに過度の負荷がかからない条件で、常法に従って実施すればよい。

例 ば、ボールミルを使用する場合、ミル回転数、粉碎時間、ボール径、ボール充填量、煙霧

reaction form, with whichever of for example continuous system, batch type is good.

organosilicon compound is good reacting with liquid phase, but reaction with the gas phase, reactivity is desirable ideally highly.

In addition, it is good executing also reactor, it is good with whichever of fluidized bed type, fixed bed type, making use of mere mixer, pressure vessel etc.

In order to promote reaction, adding water and ammonia or other basic substance, it is good executing reaction.

Before reacting in order for organosilicon compound not to disassemble, atmosphere inside reactor with such as inert gas, for example nitrogen purge is done, it is desirable.

Concerning after reacting, in order it removes and to dry unreacted matter and by-product and, with such as inert gas, for example nitrogen purge doing it is desirable.

Concerning reaction temperature, time there is not especially restriction. With temperature range of ambient temperature~600 deg C, preferably 50~400 deg C, 10 min or greater, preferably 60~180 min you keep and should have reacted.

[0026]

Next, fume silica which hydrophobicizing is done is pulverized to mechanical this way.

With mechanical pulverization, hydrophobicity fume silica is done consolidations simultaneously with pulverization, bulk density increases.

In addition, said hydrophobicity fume silica because flow property is satisfactory by hydrophobicizing being done, this way administering mechanical pulverizing process, excessive cohesion occurring, seems that aggregated particle occurs, is not.

[0027]

Here, it can execute above-mentioned mechanical pulverization, by using the mill of ball mill, vibrating mill, tower mill, conical mill or other public knowledge.

It is most ideal to use ball mill, vibrating mill.

[0028]

As milling condition especially restriction it is not and with condition where excessive load does not depend on fume silica, following to conventional method, if it should have executed.

When for example ball mill is used, can be controlled extent of pulverization at such as mill rotation rate, grinding time,

シリカ充填量等によって粉碎の程度を制御できる。

ミル径で定まる臨界回転速度の 25~80%の回転数で実施するのが好ましく、ボール充填量は 20~90%が好ましい。

粉碎時間は 10 分~5 時間の範囲が一般的である。

#### [0029]

こうした機械的粉碎により、前記疎水性煙霧シリカを嵩密度を、80~300g/l まで、好適には 100~200g/l まで増加させる。

なお、該値まで嵩密度が増加させ疎水性煙霧シリカは、疎水化されていない破砕面が新たに生じ、単位表面積あたりの OH 基が 0.7~1.2 個/nm<sup>2</sup> 程度に増加している。

OH 基が増加することにより、煙霧シリカと樹脂との濡れ性が悪くなり、分散不良を起こし、白濁の原因となることは前記したとおりである。

#### [0030]

本発明では、上記機械的粉碎処理により嵩密度が増加した疎水性煙霧シリカを、再度疎水化する。

この再疎水化処理により、上記機械的粉碎処理により生成した破砕面表面 OH 基疎水化され、極めて疎水性が高くシリコン樹脂の分散性に優れるシリカが得られる。

この再疎水化処理は単位表面積あたりの OH 基が 0.5 個/nm<sup>2</sup> 以下、好適には 0.4 個/nm<sup>2</sup> 以下になるように行われる。

この再疎水化処理も前記した一段目の疎水化処理と同様の方法より適宜実施すれば良い。

#### [0031]

また、上記の如く疎水化した煙霧シリカを機械的粉碎した後、再度疎水化する態様に代えて、該機械的粉碎しつつ再疎水化処理を施しても良い。

このような態様によっても機械的粉碎により新たに生成する破砕面には、該粉碎工程において疎水性基が導入され、上記と同様の疎水性煙霧シリカが得られる。

ball diameter and ball filled amount, fume silica filling quantity.

It is desirable to execute with 25 - 80% rotation rate of critical rotational speed which becomes settled with mill diameter ball filled amount 20 - 90% is desirable.

As for grinding time, range of 10 min~5 hours is general.

#### [0029]

With such mechanical pulverization, aforementioned hydrophobicity fume silica bulk density, to 80 - 300 g/l, it increases ideally to 100 - 200 g/l.

Furthermore, as for hydrophobicity fume silica where bulk density increases, crushing surface which hydrophobicizing is not done occurs anew to said value, OH group per unit surface area has increased in 0.7 - 1.2 /nm<sup>2</sup> extent.

wettability of fume silica and resin becomes bad due to fact that OH group increases, fact that poor dispersion happens, becomes the cause of clouding is as before inscribed.

#### [0030]

With this invention, hydrophobicity fume silica where bulk density increases with the above-mentioned mechanical pulverizing process is done, hydrophobicizing for second time.

surface OH group of crushing surface which is formed with this re-hydrophobic treatment, with the above-mentioned mechanical pulverizing process is done hydrophobicizing, silica where quite hydrophobicity is superior highly in dispersibility to silicone resin is acquired.

In order OH group per unit surface area 0.5 /nm<sup>2</sup> or less, ideally to become 0.4/nm<sup>2</sup> or less, it does, this re-hydrophobic treatment, it is good.

If it executes also this re-hydrophobic treatment, appropriately before with method which to hydrophobic treatment of first stage which was inscribed is similar, it is good.

#### [0031]

In addition, as though it is a description above, mechanical after pulverizing, replacing fume silica which hydrophobicizing is done to embodiment which hydrophobicizing is done for second time, while said mechanical pulverizing, it is good administering re-hydrophobic treatment.

hydrophobic group is introduced by crushing surface which is formed anew with mechanical pulverization, even with this kind of embodiment in said milling process, hydrophobicity fume silica which is similar to description above is acquired.

[0032]

以上により、80~300g/l 嵩密度を有し、単位表面積あたりの OH 基が  $0.5 \text{ 個/nm}^2$  以下であり、粒子径  $45 \mu\text{m}$  以上凝集粒子が 2000ppm 以下である疎水性煙霧シリカを良好に製造することができる。

[0033]

【発明の効果】

本発明の本発明の高嵩密度煙霧シリカは、高嵩密度であるために充填時の取り扱い性に優れる。

そして、非極性樹脂、特に、シリコン樹脂に充填する場合、該樹脂との濡れ性が極めて良く、高い分散性で混練することができ、透明性に優れる樹脂組成物を得ることができる。

[0034]

【実施例】

以下に実施例を掲げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例における各種物性測定は以下の方法による。

[0035]

1.比表面積

柴田理化学社製比表面積測定装置(SA-1000)を用いて、窒素吸着 BET1 点法により測定した。

[0036]

2.嵩密度

200ml のシリンダ(内径 30mm)に 8 分ほど煙霧シリカを入れ 30 回タッピングを行い、20 分間静置し、その後の体積と重量との比を嵩密度とした。

[0037]

3.表面 OH 基数

カールフィッシャー水分計(MKS-210 型;京都電子工業社製)を用い測定を行った。

即ち、25 deg C、相対湿度 80%の雰囲気中に試料疎水性煙霧シリカを 45 日放置した(この操作により水分が吸着平衡に達し、潜在的に存在する OH 基が平衡に達する)。

[0032]

With above, it possesses bulk density of 80 - 300 g/l, OH group per unit surface area is  $0.5 \text{ /nm}^2$  or less, hydrophobicity fume silica where aggregated particle of particle diameter  $45 \mu\text{m}$  or greater is 2000 ppm or less can be produced satisfactorily.

[0033]

[Effects of the Invention]

high bulk density fume silica of this invention of this invention because it is a high bulk density is superior in handling property when being filled.

When and, nonpolar resin, especially, it is filled in silicone resin, it kneads with dispersibility which wettability of said resin is good mastering, is high it is possible, it can acquire resin composition which is superior in transparency.

[0034]

[Working Example(s)]

Frying Working Example below, you explain this invention in detail, but this invention is not something which is limited in these.

Furthermore, as for various property measurement in Working Example and Comparative Example below with method below.

[0035]

1.specific surface area

It measured making use of Shibata reason chemistry supplied specific surface area measurement device (SA-1000), due to the nitrogen adsorption BET one-point method.

[0036]

2.bulk density

About 8 min eyes you inserted fume silica in cylinder (inner diameter 30 mm) of 200 ml and did 30 time tapping, 20 min standing did, after that designated ratio with volume and weight as bulk density.

[0037]

3.surface OH group number

It measured making use of Karl Fischer water analyzer (MKS-210 type; Kyoto Electronics Manufacturing Co. Ltd. (DB 69-077-8923) supplied).

Namely, hydrophobicity fume silica of specimen 45 days was left in atmosphere of 25 deg C, relative humidity 80% (moisture reaches to adsorption equilibrium due to this operation, OH group which exists in latent reaches to equilibrium).

その後、試料を120 deg Cで12時間乾燥し(この操作により、表面吸着水がなくなる)た後、メタールを溶媒として表面 OH 基量を定量した。

滴定試薬には、HYDRANAL COMPOSITE 5K (Riedel-deHaen 社製)を用いた。

[0038]

表面 OH 基数は、上記方法で測定されシリカ表面の表面 OH 基量は下記式により計算によって求めた。

[0039]

表面 OH 基数(個/nm<sup>2</sup>)=668.9×表面 OH 基量(wt%)/比表面積(m<sup>2</sup>/g)

#### 4.凝集粒子量

疎水性煙霧シリカを 5g はかり取り、まず、メタール 50ml で湿潤し、純水 50ml を加 湿潤させた。

次いで、目開き 45 μm、開口面積 12.6cm<sup>2</sup> の篩を用い、5l/分で水を流しながら、上記疎水性煙霧シリカ懸濁液を流し、5 分後篩上に残ったシリカを乾燥後定量した。

[0040]

#### 5.炭素含有量

疎水性煙霧シリカを、1100 deg C の温度下、酸素雰囲気中で焼成し、シリカ表面に化学結合する疎水性基を CO<sub>2</sub> に熱分解した後、微量炭素分析装置(堀場製作所社製)により、シリカの含有する炭素量を求めた。

[0041]

#### 6.粘度

シリコーン オイル(粘度 1000cs(シチネークス SH200(東洋化学工業社製)170g に疎水性煙霧シリカ9.35gを添加し、常温において2 分間分散(モキ;特殊機化工業社製)させた後、25 deg C の恒温槽に2 時間放置し、BL 型回転粘度計を用い 60rpm の粘度を測定した。

[0042]

equilibrium. ).

After that, specimen 12 hours was dried with 120 deg C and surface OH group quantity quantification was done (By this operation, surface adsorbed water is gone ) it is after, with methanol as the solvent.

"HYDRANALC OMPOSITE 5K " (Riedel-deHaen supplied ) was used to titration reagent .

[0038]

Quantity of surface OH group sought in calculation from surface OH group quantity of silica surface which was measured with above-mentioned method with below-mentioned formula.

[0039]

Quantity of surface OH group (/nm<sup>2</sup>) = 668.9 X surface OH group quantitative (wt%) /specific surface area (m<sup>2</sup>/g)

#### 4. aggregated particle quantity

5 g you measured hydrophobicity fume silica and took, first, wetting did with the methanol 50 ml, wetting you did including pure water 50 ml.

Next, while letting flow water with 5 l/min making use of the sieve of mesh opening 45 μm、opening area 12.6 cm<sup>2</sup>, it let flow above-mentioned hydrophobicity fume silica suspension, after drying quantification it did silica which remains on sieve of 5 min later.

[0040]

#### 5. carbon content

hydrophobicity fume silica, was calcined under temperature of 1,100 deg C and in the oxygen atmosphere, amount of carbon which silica contains in silica surface hydrophobic group which chemical bond is done thermal decomposition after doing, due to trace amount carbon analysis device (Horiba Ltd. (DB 69-053-7410 ) supplied ) in CO<sub>2</sub>, was sought.

[0041]

#### 6. viscosity

silicone oil (viscosity 1000 cs (centistokes ), SH200: Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DN 69-066-9486 ) supplied ) it added hydrophobicity fume silica 9.35g to 170 g, 2 min dispersed (homogenizer; Tokushu Kika Kogyo Co. Ltd. (DB 69-076-0442 ) supplied ) later, 2 hours it left in constant temperature tank of 25 deg C in ambient temperature, it measured viscosity with 60 rpm making use of Model BL rotary viscometer.

[0042]



## 7. 透明性

粘度測定で作成した~~サンプル~~を真空脱気し、700nmの吸光度を測定し、この時の吸光度により透明性を評価した。

数値の小さい方透明性は 良い。

【0043】

## 8. 分散性

粘度測定で作成した~~サンプル~~を真空脱気し、700nm、460nmの吸光度を測定し、その吸光度を下記の式に代入し、得られた数値を分散性の指標とした。

数値の大きい方分散性は良い。

【0044】

分散性 =  $2.382 \times \ln (460\text{nm 吸光度}) / (700\text{nm 吸光度})$  ]

尚、吸光度をはかることによる透明性、分散性の評価の正当性は Journal of the Ceramic Society of Japan 101 [6] 707-712 (1993) に示されているとおりである。

【0045】

## 実施例 1

煙霧シリカ(トクヤマ社製:商品名 QS102(比表面積 207m<sup>2</sup>/g、嵩密度 40g/l、単位表面積あたりの OH 基が 1.50 個/nm<sup>2</sup>))5.0kg を内容積 300l のミキサー~~機~~中にて攪拌混合し、窒素雰囲気~~に~~に置換を行なった。

反応温度 200 deg C において、~~メチルジシラン~~を 200g/分で 75 分供給して 1 時間疎水化を行なった。

反応後 40l/分で窒素を 30 分供給し脱アンモニアを行なった。

上記により、炭素含有量が 2.4 重量%であり、単位表面積あたりの OH 基が 0.50 個/nm<sup>2</sup> 疎水性煙霧シリカが得られ。

【0046】

この疎水性煙霧シリカを 1m<sup>3</sup> の連続振動ミル(100g/分、ボール充填量 80%、振幅 5mm)にて粉碎した。

粉碎後、嵩密度は 135g/l であった。

## 7.transparency

sample which was drawn up with viscosity measurement vacuum outgassing was done, the absorbance of 700 nm was measured, transparency evaluation was done with the absorbance of this time.

One where numerical value is small as for transparency is good.

【0043】

## 8.dispersibility

sample which was drawn up with viscosity measurement vacuum outgassing was done, the absorbance of 700 nm, 460 nm was measured, absorbance was substituted to below-mentioned formula, numerical value which is acquired was designated as index of dispersibility.

One where numerical value is large as for dispersibility is good.

【0044】

dispersibility =  $2.382 \times \ln \{ (460 \text{ nm absorbance}) / (700 \text{ nm absorbance}) \}$

Furthermore legitimacy of evaluation of transparency, dispersibility as Journal of the Ceramics ociety of Japan 101 [6] shown in 707 - 712 (1993), is by fact that absorbance is measured.

【0045】

## Working Example 1

fume silica (Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716) supplied: tradename QS102 (OH group per specific surface area 207m<sup>2</sup>/g, bulk density 40 g/l, unit surface area 1.50 /nm<sup>2</sup>)) it agitated mixed 5.0 kg in mixer of internal volume 300l, substituted in nitrogen atmosphere.

In reaction temperature 200 deg C, 75 min supplying hexamethyl disilazane with 200 g/minute, it did 1 hour hydrophobicizing.

After reacting nitrogen 30 min was supplied with 40 l/min and the ammonia elimination was done.

With description above, carbon content being 2.4 weight%, OH group per unit surface area acquired hydrophobicity fume silica of 0.50 /nm<sup>2</sup>.

【0046】

This hydrophobicity fume silica was pulverized with continual vibrating mill (100 g/minute, ball filled amount 80%, vibration amplitude 5 mm) of 1 m<sup>3</sup>.

After pulverizing, bulk density was 135 g/l.

また、単位表面積あたりの OH 基が  $0.85 \text{ 個/nm}^2$  に増加していた。

【0047】

このようにして高嵩密度化された疎水性煙霧シリカを 300l の ~~キ~~ 内に投入し攪拌混合下、~~キ~~ ~~メチル~~ ~~シラン~~ により前記と同様にして再度疎水化した。

反応終了後、150 deg C で乾燥した。

【0048】

以上により得られた疎水性煙霧シリカの物性を表 1 に示した。

【0049】

比較例 1

実施例 1 において、再疎水化を行なわぬ以外は実施例 1 と同様の方法に疎水性煙霧シリカを得た。

疎水性煙霧シリカ物性を表 1 に示した。

【0050】

比較例 2

煙霧シリカ(トクヤマ社製:商品名 QS102)5.0kg を  $1\text{m}^3$  の連続振動ミルにて粉碎(100g/分、ボール充填量 70%、振幅 5mm)した。

粉碎後、嵩密度は  $125\text{g/l}$  であった。

【0051】

得られ煙霧シリカを 300l の ~~キ~~ 中に投入し、窒素雰囲気中に置換を行なった。

攪拌混合しながら反応温度 200 deg C において、~~キ~~ ~~メチル~~ ~~シラン~~ を 200g/分で 75 分供給してシリカ疎水化を行なった。

反応後 40l/分で窒素を 30 分供給し脱アンモニアを行なった。

疎水性煙霧シリカ物性を表 1 に示した。

【0052】

実施例 2

実施例 1 において、煙霧シリカとして比表面積:  $145\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度  $40\text{g/l}$ 、単位表面積あたりの OH 基が  $1.5 \text{ 個/nm}^2$  の状態を有する ~~キ~~ 用いる以外は実施例 1 と同様の方法により疎水性煙霧シリカを製造した。

In addition, OH group per unit surface area had increased in  $0.85 \text{ /nm}^2$ .

[0047]

It threw hydrophobicity fume silica which bulk densification is done inside mixer of 300 l this way and under agitation mixing, hydrophobicizing it did for thesecond time with hexamethyl disilazane to similar to description above.

After reaction termination, it dried with 150 deg C.

[0048]

property of hydrophobicity fume silica which is acquired with above was shown in the Table 1.

[0049]

Comparative Example 1

In Working Example 1, besides re-hydrophobicizing is not done hydrophobicity fume silica was acquired in method which is similar to Working Example 1.

property of this hydrophobicity fume silica was shown in Table 1.

[0050]

Comparative Example 2

fume silica (Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716) supplied: tradename QS102) 5.0 kg it pulverized (100 g/minute、ball filled amount 70%、vibration amplitude 5 mm) with continual vibrating mill of  $1 \text{ m}^3$ .

After pulverizing, bulk density was  $125 \text{ g/l}$ .

[0051]

It threw fume silica which it acquires in mixer of 300 l, substituted in nitrogen atmosphere.

While agitating mixing, 75 min supplying hexamethyl disilazane with 200 g/minute in reaction temperature 200 deg C, it did hydrophobicizing of silica.

After reacting nitrogen 30 min was supplied with 40 l/min and the ammonia elimination was done.

property of this hydrophobicity fume silica was shown in Table 1.

[0052]

Working Example 2

Other than using those where OH group per specific surface area:  $145\text{m}^2/\text{g}$ 、bulk density  $40 \text{ g/l}$ 、unit surface area has properties of  $1.5/\text{nm}^2$  in Working Example 1, as fume silica, hydrophobicity fume silica was produced with the method which is similar to Working Example 1.

なお、一段目の疎水化終了後のシリカは、炭素含有量が 1.6 重量%であり、単位表面積あたりの OH 基が 0.5 個/nm<sup>2</sup>であった。

また、振動ミルによる粉碎後、シリカ嵩密度は 150g/l であり、単位表面積あたりの OH 基は 0.80 個/nm<sup>2</sup>であった。

【0053】

得られ疎水性煙霧シリカの物性を表 1 に示した。

【0054】

### 実施例 3

内容積 20l のオートクレーブ中に煙霧シリカ (トクヤマ社製:商品名 QS102)800g を投入し窒素置換した後、トリメチルエーシランを 200g 供給し、反応温度 70 deg C において 3 時間疎水化を行なった。

反応後、窒素(2l/分、30 分で供給)にて置換を行なった。

上記により炭素含有量が 2.4 重量%であり、単位表面積あたりの OH 基が 0.50 個/nm<sup>2</sup> 疎水性煙霧シリカが得られ。

【0055】

疎水性煙霧シリカ 200g を 7ボールミルにて粉碎(ボール径φ10、ボール充填 30%、50rpm)した。

粉碎後、嵩密度は 155g/l であった。

また、単位表面積あたりの OH 基は 0.80 個/nm<sup>2</sup> に増加していた。

【0056】

このようにして高嵩密度化された疎水性煙霧シリカを、内容積 2l のミキサーに投入し攪拌混合下、トリメチルエーシラン 50g により前記と同様にして再度疎水化した。

尚、反応の前後で 0.8l/分の流量で 30 分間窒素置換を行った。

反応終了後、150 deg C で乾燥した。

【0057】

以上により得られた疎水性煙霧シリカの物性を表 1 に示した。

【0058】

### 比較例 3

Furthermore, as for silica after hydrophobicizing ending of first stage, the carbon content being 1.6 weight%, OH group per unit surface area was 0.5 /nm<sup>2</sup>.

In addition, after pulverizing, as for bulk density of silica with 150 g/l, as for OH group per unit surface area they were 0.80 /nm<sup>2</sup> with the vibrating mill.

[0053]

property of hydrophobicity fume silica which it acquires was shown in Table 1.

[0054]

### Working Example 3

fume silica (Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716) supplied: tradename QS102) 800 g were thrown in autoclave of internal volume 20l and the nitrogen substitution after doing, trimethyl ethoxy silane 200 g was supplied, 3 hours hydrophobicizing were done in reaction temperature 70 deg C.

After reacting, it substituted with nitrogen (It supplies with 2 l/min, 30 min).

carbon content being 2.4 weight% with description above, OH group per unit surface area acquired hydrophobicity fume silica of 0.50 /nm<sup>2</sup>.

[0055]

This hydrophobicity fume silica 200g it pulverized (ball diameter:φ10, ball fullness 30% and 50 rpm) with 7 lball mill.

After pulverizing, bulk density was 155 g/l.

In addition, OH group per unit surface area had increased in 0.80 /nm<sup>2</sup>.

[0056]

It threw hydrophobicity fume silica which bulk densification is done, to mixer of internal volume 2l this way and under agitation mixing, hydrophobicizing it did for second time with trimethyl ethoxy silane 50 g to similar to description above.

Furthermore at front and back of reaction 30 min nitrogen substitution were done with the flow of 0.8 l/min.

After reaction termination, it dried with 150 deg C.

[0057]

property of hydrophobicity fume silica which is acquired with above was shown in the Table 1.

[0058]

### Comparative Example 3

煙霧シリカ(トクヤマ社製:商品名 QS102)200g とトリメチルエキ シラン 50g を、7l ボールミル(ボール径  $\phi$  10、ボール充填 30%、50rpm)に投入し、70 deg C で3 時間粉碎を行った。

粉碎後、内容物を窒素雰囲気にして 150 deg C で乾燥し、未反応物、反応副生物を除去した。

[0059]

得られた疎水性煙霧シリカの物性を表 1 に示した。

[0060]

#### 実施例 4

内容積 20l のオートクレーブ中に煙霧シリカ(トクヤマ社製:商品名 CP102(比表面積  $207\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度  $90\text{g/l}$ 、単位表面積あたりの OH 基が  $1.50$  個/ $\text{nm}^2$ ))800g を投入し窒素置換した後、オクタメチルシクロテトラシロキサンを 240g 供給し、反応温度 300 deg C において 1 時間疎水化を行った。

反応後、窒素(2l/分、30 分で供給)にて置換を行った。

上記により炭素含有量が 2.1 重量%であり、単位表面積あたりの OH 基が  $0.50$  個/ $\text{nm}^2$  疎水性煙霧シリカが得られた。

[0061]

疎水性煙霧シリカ 200g を 7l ボールミルにて粉碎(ボール径  $\phi$  10、ボール充填 30%、50rpm)した。

粉碎後、嵩密度は  $175\text{g/l}$  であった。

また、単位表面積あたりの OH 基は  $1.00$  個/ $\text{nm}^2$  に増加していた。

[0062]

このようにして高嵩密度化された疎水性煙霧シリカを、内容積 2l のオートクレーブに投入し混合撹拌下、オクタメチルシクロテトラシロキサン 30g により前記と同様にして再度疎水化した。

反応終了後、シリカは、150 deg C で乾燥した。

[0063]

以上により、得られた疎水性煙霧シリカの物性を表 1 に示した。

[0064]

fume silica (Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716) supplied: tradename QS102) 200 g and trimethyl ethoxy silane 50 g, were thrown to 7 l ball mill (ball diameter;  $\phi$  10, ball fullness 30% and 50 rpm), 3 hours pulverization were done with 70 deg C.

After pulverizing, it dried with 150 deg C with contents as the nitrogen atmosphere, removed unreacted matter, reaction by-product.

[0059]

property of hydrophobicity fume silica which it acquires was shown in Table 1.

[0060]

#### Working Example 4

fume silica (Tokuyama Corporation (DB 69-057-1716) supplied: tradename CP102 (OH group per specific surface area  $207\text{m}^2/\text{g}$ , bulk density  $90\text{g/l}$ , unit surface area  $1.50$  / $\text{nm}^2$ )) 800 g were thrown in autoclave of internal volume 20l and the nitrogen substitution after doing, octamethylcyclotetrasiloxane 240 g was supplied, 1 hour hydrophobicizing was done in reaction temperature 300 deg C.

After reacting, it substituted with nitrogen (It supplies with 2 l/min, 30 min).

carbon content being 2.1 weight% with description above, OH group per unit surface area acquired hydrophobicity fume silica of  $0.50$  / $\text{nm}^2$ .

[0061]

This hydrophobicity fume silica 200g it pulverized (ball diameter;  $\phi$  10, ball fullness 30% and 50 rpm) with 7 l ball mill.

After pulverizing, bulk density was  $175\text{g/l}$ .

In addition, OH group per unit surface area had increased in  $1.00$  / $\text{nm}^2$ .

[0062]

It threw hydrophobicity fume silica which bulk densification is done, to mixer of internal volume 2l this way and under mixture agitating, hydrophobicizing it did for second time with octamethylcyclotetrasiloxane 30g to similar to description above.

After reaction termination, it dried silica, with 150 deg C.

[0063]

With above, property of hydrophobicity fume silica which is acquired was shown in the Table 1.

[0064]

【表 1】

[Table 1]

表 1

	比表面積 m <sup>2</sup> /g	高密度 g/L	OH基量 個/nm <sup>2</sup>	凝集粒子 含有量 ppm	炭素 含有量 重量%	粘度 cP	透明性	分散指 數
実施例1	155	140	0.25	1100	2.4	1100	0.17	2.00
実施例2	110	155	0.30	1400	1.7	1400	0.15	2.10
実施例3	155	150	0.35	1500	2.5	1350	0.18	1.90
実施例4	160	180	0.40	1250	2.2	1300	0.22	1.75
比較例1	155	135	0.85	1300	2.4	5600	0.75	0.92
比較例2	155	140	0.40	5200	2.4	1900	0.52	1.20
比較例3	155	150	0.35	4000	2.4	1300	0.55	1.00